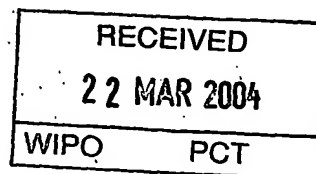




17 JUN 2004

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

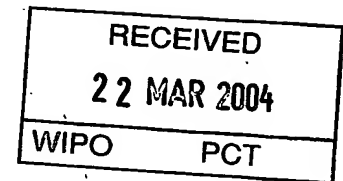
INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

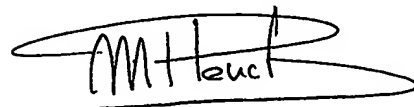
COPIE OFFICIELLE



Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété Industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

CUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

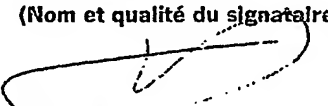



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 20 DEC 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 20 DEC. 2002 Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02177		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Philippe DUBRUC RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 Aubervilliers (France)	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale N° _____ Date ... / ... / ... ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ... / ... / ...			
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale N° _____ Date ... / ... / ...			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Phosphate de zirconium à structure exfoliée, précurseur de ce phosphate, procédé de préparation et utilisation dans des compositions à base de matériaux macromoléculaires			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ... / ... / ... Pays ou organisation _____ N° _____ Date ... / ... / ... Pays ou organisation _____ N° _____ Date ... / ... / ... <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		3 . 8 . 0 . 2 . 9 . 3 . 0 . 6 . 8	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Z.I. - 26, rue Chef de Baie	
	Code postal et ville	17041	La Rochelle
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE 20 DEC 2002 DATE 75 INPI PARIS LIEU 0216310 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		R 02177	
6 MANDATAIRE			
Nom		DUBRUC	
Prénom		Philippe	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		1er janvier 2000	
Adresse	Rue	40, rue de la Haic-Coq	
	Code postal et ville	93306	Aubervilliers
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.53.56.54.09	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.53.56.54.10	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)  Philippe DUBRUC		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  M. BLANCANEAU	

PHOSPHATE DE ZIRCONIUM A STRUCTURE EXFOLIEE, PRECURSEUR
DE CE PHOSPHATE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION
DANS DES COMPOSITIONS A BASE DE MATERIAUX
MACROMOLECULAIRES

5

La présente invention concerne un phosphate de zirconium à structure exfoliée qui se présente sous la forme d'un gel, un précurseur de ce phosphate, son procédé de préparation et son utilisation dans des compositions à base de matériaux macromoléculaires.

Pour modifier les propriétés thermomécaniques des matériaux macromoléculaires, il est connu d'utiliser des particules minérales. Il est ainsi possible de modifier, par exemple, le module des matériaux, la résistance au choc, la ductilité, la stabilité dimensionnelle, la température de déformation sous charge, la résistance à l'abrasion ou le pouvoir abrasif. Dans certains cas, comme les latex, on cherche aussi à améliorer les caractéristiques de reprise d'eau et de perméabilité à la vapeur d'eau des matériaux.

Il est connu de renforcer les matériaux macromoléculaires, et en particulier les matériaux thermoplastiques, par des particules plaquettaires d'épaisseur nanométrique. De telles particules peuvent par exemple être obtenues par exfoliation à partir d'un composé minéral à structure lamellaire. C'est le cas par exemple pour les particules obtenues à partir de montmorillonite. Pour cela, la montmorillonite, qui présente une structure lamellaire, est traitée par un agent organique de gonflement, qui s'intercale entre les lamelles et les écarte les unes des autres, afin de favoriser leur exfoliation. L'agent organique comprend souvent un groupement ammonium, et au moins une chaîne relativement longue. Les ammoniums préférés sont les ammoniums quaternaires.

On connaît aussi l'utilisation de particules plaquettaires obtenues par exfoliation à partir d'un composé à base de phosphate de zirconium à structure lamellaire. Le composé à structure lamellaire est traité par un agent de gonflement organique, avant incorporation dans le matériau à renforcer, afin d'assurer son exfoliation, exfoliation qui est importante pour l'amélioration des propriétés thermomécaniques du matériau dans lequel il est introduit.

L'utilisation d'agents de gonflement organiques présente toutefois des inconvénients. Ceux-ci peuvent en effet détériorer la qualité des matériaux macromoléculaires dans lesquels ils sont utilisés. Ils peuvent induire des

difficultés lors de l'incorporation des particules ou lors de la mise en forme des matériaux. Enfin, ces agents sont généralement malodorants, ce qui rend leur manipulation désagréable, ou nécessite de forts investissements pour s'affranchir de l'odeur.

- 5 L'objet de l'invention est de proposer des composés exfoliés qui ne contiennent pas de produits organiques afin d'éliminer les inconvénients mentionnés ci-dessus.

Dans ce but, l'invention concerne, selon une premier mode de réalisation, un phosphate de zirconium à structure exfoliée qui est caractérisé en ce qu'il
10 se présente sous la forme d'un gel dont la teneur en composé organique est d'au plus 1000ppm.

L'invention couvre aussi, selon un second mode de réalisation, un phosphate de zirconium à structure exfoliée qui est caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un gel exempt de composés organiques liés
15 chimiquement au phosphate.

L'invention concerne encore en tant que précurseur du produit précédent un phosphate de zirconium et de sodium qui est caractérisé en ce qu'il présente un rapport Na/P supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8.

- 20 L'invention concerne aussi un procédé de préparation du phosphate de zirconium à structure exfoliée précité, qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- (a) on forme une dispersion aqueuse d'un phosphate de zirconium cristallisé;
- 25 - (b) on ajoute un composé de sodium à ladite dispersion dans une quantité telle que le rapport Na/P soit supérieur à 0,5, plus particulièrement soit d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement soit au moins égal à 0,8;
- (c) on ajoute ensuite un acide jusqu'à l'obtention d'un gel..

30 L'invention concerne enfin l'utilisation du phosphate de zirconium décrit plus haut dans la préparation de compositions à base de matériaux macromoléculaires.

Outre le fait de ne pas contenir de produits organiques, le phosphate de zirconium de l'invention présente l'avantage d'améliorer les caractéristiques de reprise d'eau et de perméabilité à la vapeur d'eau des matériaux du type latex
35 notamment.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Le produit de l'invention est un phosphate de zirconium, plus particulièrement de type alpha monohydraté qui peut être représenté par la formule $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il est à noter que le phosphate de zirconium de l'invention peut contenir de l'hafnium dans une quantité massique qui peut être de l'ordre de 1 à 2% massique par rapport au phosphate de zirconium. Cet hafnium provient généralement des matières premières utilisées pour les composés de zirconium mis en œuvre dans le procédé de préparation du phosphate de l'invention.

Le phosphate de zirconium de l'invention est constitué de particules d'environ 100nm à 5µm de longueur, plus particulièrement de 200nm à 2µm et d'épaisseur d'environ 1nm. Le facteur de forme de ces particules (rapport longueur/épaisseur) est d'au moins 200, de préférence d'au moins 500 et, de préférence, il est d'au plus 5000, plus particulièrement d'au plus 2000.

Le phosphate de zirconium de l'invention présente une structure exfoliée. On entend par-là que les particules sont disposées en feuillets qui peuvent soit présenter un espace interfeuille de plusieurs dizaines d'angströms, par exemple de l'ordre de 50 à 100 angströms, soit être répartis d'une manière désorganisée. La structure exfoliée peut être mise en évidence soit par l'analyse RX, les diagrammes RX font apparaître une structure amorphe, soit par cryométrie MET.

Le phosphate de zirconium de l'invention se présente sous la forme d'un gel qui peut être plus particulièrement un gel aqueux. La teneur en eau de ce gel est habituellement d'au moins 95% (en poids) et elle peut être par exemple comprise entre 97% et 98%.

Par ailleurs, ce gel présente une teneur en composés organiques qui est d'au plus 1000ppm, plus particulièrement d'au plus 500ppm. Cette teneur peut être encore plus particulièrement d'au plus 300ppm. On entend par « composés organiques » tout composé contenant du carbone et notamment tout composé du type agent de gonflement mentionné plus haut.

La teneur mentionnée ci-dessus est exprimée en masse de carbone par rapport au phosphate de zirconium à l'état sec. Cette teneur est déterminée par une analyse qui consiste à oxyder le produit en présence d'un catalyseur dans un four à induction sous balayage d'oxygène. La détection du carbone se fait par détection puis intégration du pic CO_2 (dosage infra-rouge). Cette analyse peut être faite avec un appareil de la société LECO de référence CS-044. Dans ce cas, le catalyseur utilisé peut être le LECOCEL de la société LECO réf 763-266-PL additionné aux étalons et aux échantillons à analyser (environ 3 g) ou le

produit réf 502-231 (High purity Iron chip accelerator) de la même société (environ 1,2g par mesure) additionné aux échantillons.

Par « exempt de composés organiques liés chimiquement au phosphate », on entend, pour le second mode de réalisation, que le phosphate ne contient pas de composés organiques qui pourraient être présents entre les feuillets de particules et liés par une liaison chimique avec le phosphate de zirconium, notamment par déprotonation de la fonction PO_4 et protonation du composé organique, par exemple une liaison du type $\text{PO}_4^- \dots \text{H}_3^+ \text{N}-$ dans le cas d'un composé organique de type amine. Pour ce second mode, le phosphate peut éventuellement contenir des composés organiques d'un autre type que celui défini ci-dessus, c'est à dire non lié au phosphate. Ce peut être ainsi du carbone provenant des matières premières utilisées dans la fabrication du phosphate de zirconium. L'absence de composés organiques liés chimiquement au phosphate peut être mise en évidence par analyses RMN ou infrarouge.

Pour le second mode de réalisation, le phosphate peut, comme pour le premier mode, présenter aussi une teneur en composé organique d'au plus 1000ppm, plus particulièrement d'au plus 500ppm et encore plus particulièrement d'au plus 300ppm.

Le pH du gel de l'invention peut varier dans une large gamme suivant les modes de réalisation. Plus particulièrement, ce pH peut être d'au plus 4, par exemple compris entre 3 et 4 ou encore d'au plus 2. Ces valeurs de pH sont données pour des modes de réalisation spécifiques mais il est clair que des valeurs de pH supérieures sont tout à fait envisageables.

Le gel peut aussi présenter une conductivité électrique, mesurée au conductimètre d'au plus 5mS.

Le gel de l'invention présente l'avantage d'être peu sensible au pH, celui-ci peut en effet varier dans une certaine gamme sans avoir d'influence sur la stabilité (absence de floculation) et la viscosité du gel.

L'invention couvre aussi un phosphate qui peut se présenter sous la forme d'un gel organique, plus précisément un gel dans un solvant ou composé organique. Ce solvant organique peut être choisi notamment parmi les solvants solubles ou miscibles dans l'eau. On peut choisir un solvant de ce type parmi les alcools comme le méthanol ou l'éthanol, les glycols comme l'éthylène glycol, les dérivés acétates des glycols comme le monoacétate d'éthylène glycol, les éthers de glycols, les polyols ou les cétones. Comme autres types de solvants on peut mentionner le divinylbenzène, le styrène, le

toluène, les acrylates. Ce phosphate en gel organique est obtenu à partir du phosphate décrit plus haut.

5 Selon un autre mode de réalisation particulier, l'invention concerne aussi un phosphate de zirconium à structure exfoliée qui comprend un composé d'intercalation entre ses feuillets constitutifs de particules et que l'on peut obtenir à partir du phosphate qui a été décrit plus haut.

10 Ces composés d'intercalation peuvent être de nature très diverse. Ce peut être, par exemple, des initiateurs cationiques de polymérisation comme le 2,2'-azobis(2-amidinopropane)hydrochlorure ou encore des polymères comme le polyéthylène-imine ou le polyéthylène glycol ou des amino-acides, plus particulièrement ceux à longueur de chaîne de C6 à C12. Comme composé d'intercalation on peut aussi mentionner la triazine. Ces composés peuvent aussi être des produits inorganiques par exemple des cations trivalents comme l'aluminium.

15 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le phosphate comprend en outre un oxyde choisi parmi la silice, l'alumine ou l'oxyde de titane. Cet oxyde est généralement présent en surface des particules du phosphate ce qui permet ainsi de modifier la chimie de surface de celles-ci. Le rapport en masse oxyde/Zr peut aller jusqu'à 500% par exemple.

20 Comme on l'a indiqué plus haut, l'invention concerne aussi un phosphate de zirconium et de sodium spécifique. Il est caractérisé par le fait qu'il présente un rapport atomique Na/P supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8. Ce phosphate de zirconium et de sodium est constitué de particules de taille d'environ 100nm à 25 5µm de longueur, plus particulièrement de 200nm à 2µm et d'épaisseur d'environ 50nm à 200nm. Le facteur de forme de ces particules (rapport longueur/épaisseur) est généralement d'au plus 30. Ces particules sont disposées en feuillets présentant un espace interfeuille inférieur à 15 angströms par exemple d'environ 10 à 12 angströms. On peut penser que les 30 atomes de sodium sont disposés dans cet espace interfeuille.

Ce phosphate de zirconium et de sodium se présente généralement sous forme d'une dispersion aqueuse. Le pH de cette dispersion est d'au moins 7, de préférence d'au moins 9.

35 Une autre caractéristique de ce phosphate de zirconium et de sodium est qu'il peut être considéré comme un précurseur du phosphate de zirconium de l'invention. En d'autres termes, ce phosphate de zirconium et de sodium peut conduire au phosphate de zirconium à structure exfoliée et sous forme de gel décrit plus haut. Cette propriété est due au fait que les feuillets constitués par

les particules de ce précurseur sont délitables, c'est à dire qu'ils présentent un degré de liberté les uns par rapport aux autres. Cette transformation du précurseur en produit à structure exfoliée se fait par acidification du phosphate de zirconium et de sodium.

5 Les procédés de préparation des produits de l'invention vont maintenant être décrits.

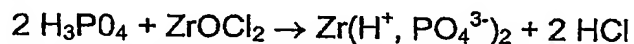
Comme indiqué plus haut, le procédé de préparation du phosphate de zirconium à structure exfoliée comprend une première étape (a) dans laquelle on forme une dispersion aqueuse d'un phosphate de zirconium cristallisé; une
10 seconde étape (b) où l'on ajoute un composé de sodium à ladite dispersion dans une quantité telle que le rapport Na/P soit supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8; et une dernière étape (c) dans laquelle on ajoute ensuite un acide jusqu'à l'obtention d'un gel.

15 Pour former la dispersion de l'étape (a) on peut partir de tout phosphate de zirconium cristallisé.

Un tel phosphate cristallisé peut être préparé par un procédé dans lequel on précipite tout d'abord en milieu acide un phosphate de zirconium à partir d'acide phosphorique et d'un composé de zirconium, le zirconium étant au
20 degré d'oxydation IV.

Comme composés de départ utilisables à base de zirconium, on peut mentionner les tetra-halogénures de zirconium, les oxyhalogénures de zirconium, en particulier l'oxychlorure de zirconium.

Un bilan de la réaction de précipitation, simplifié, est par exemple le
25 suivant:



La précipitation est de préférence réalisée en milieu aqueux. L'utilisation de l'acide phosphorique induit une acidité du milieu de précipitation. On peut
30 avantageusement réaliser la précipitation à pH acide, de préférence contrôlé, par exemple compris entre 0,5 et 2. On peut utiliser à cet effet, en complément des précurseurs du précipité, un acide. On cite à titre d'exemple l'acide chlorhydrique.

Le précipité peut cristalliser en une structure lamellaire, à température ambiante, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une opération de cristallisation
35 distincte de l'étape de précipitation.

Il peut être toutefois avantageux de mettre en œuvre une étape de cristallisation distincte. Une telle étape permet d'obtenir pour le composé précipité une structure lamellaire plus marquée et/ou plus régulière. La

cristallisation peut être mise en œuvre par traitement thermique du produit obtenu précédemment. Il peut s'agir d'un traitement à chaud dans de l'eau ou dans une solution aqueuse, par exemple par immersion du composé dans de l'eau à une température comprise entre 100°C et 200°C. La cristallisation est de préférence réalisée dans une solution aqueuse acide, par exemple une solution d'acide phosphorique. La durée de cristallisation peut être de plusieurs heures.

L'étape de cristallisation peut être avantageusement précédée d'une phase de lavage du précipité, permettant entre autre d'éliminer les espèces ioniques issues de la réaction de précipitation.

L'étape de cristallisation est avantageusement suivie d'une phase de lavage et centrifugation.

Selon une variante préférée le composé lamellaire n'est jamais séché, les seules opérations d'élimination d'eau étant des opérations de filtration ou de centrifugation. On entend ici par opération de séchage, une opération au cours de laquelle le composé est introduit dans une atmosphère chaude et dépourvue d'eau, pendant une durée supérieure à 15 minutes, par exemple dans une étuve.

Comme mentionné précédemment, la première étape du procédé de préparation du phosphate de l'invention consiste à former une dispersion aqueuse du phosphate cristallisé de départ. Cette dispersion peut présenter une concentration en phosphate de l'ordre de 20% en poids en extrait sec par exemple. Son pH peut être entre 0,5 et 3 en fonction des conditions de préparation du phosphate cristallisé de départ.

La seconde étape du procédé consiste à ajouter un composé du sodium à la dispersion. Ce composé peut être plus particulièrement de l'hydroxyde de sodium.

Le rôle du composé de sodium est de permettre une substitution des protons H^+ présents dans le phosphate cristallisé par les cations Na^+ . Le taux de substitution doit être tel que le rapport atomique cation Na^+ (apporté par le composé du sodium)/P soit supérieur à 0,5, de préférence au moins égal à 0,7 et encore plus préférentiellement d'au moins 0,8.

L'addition du composé de sodium dans les quantités données ci-dessus a pour effet de modifier le pH de la dispersion jusqu'à une valeur qui, généralement est d'au moins 7, plus particulièrement d'au moins 8 et encore plus particulièrement d'au moins 9.

On obtient à l'issue de cette étape (b) le phosphate de zirconium et de sodium précurseur du phosphate de zirconium à structure exfoliée de

l'invention. Ce précurseur se présente donc ici sous forme d'une dispersion aqueuse. Cette dispersion peut éventuellement être séchée pour obtenir le précurseur sous forme solide. Le précurseur sous forme solide peut être remis en suspension dans l'eau pour obtenir dans une étape ultérieure le phosphate à structure exfoliée de l'invention.

Afin d'obtenir ce dernier phosphate, le procédé décrit plus haut avec les étapes (a) et (b) comprend une étape suivante, étape (c), qui consiste à introduire un acide dans le milieu obtenu à l'issue de l'étape précédente (b). Bien entendu, comme indiqué plus haut, on peut procéder comme dans l'étape (c) mais non pas sur un milieu issu directement de l'étape (b) mais sur un milieu obtenu après remise en suspension dans l'eau du précurseur.

L'acide est généralement un acide inorganique qui peut être choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique.

L'addition de l'acide se fait jusqu'à l'obtention d'un gel. Habituellement, l'apparition du gel a lieu vers un pH d'environ 2 ou d'au plus 2.

Le lavage du gel peut être effectué par centrifugation de celui-ci puis remise en dispersion du produit obtenu. Cette opération peut être répétée plusieurs fois. On obtient à l'issue de ce lavage un gel qui, en fonction du nombre de lavages effectués, peut présenter un pH d'au plus 4, par exemple compris entre 3 et 4.

Dans le cas du mode de réalisation particulier de l'invention d'un phosphate de zirconium comprenant en outre un oxyde choisi parmi la silice, l'alumine ou l'oxyde de titane, le procédé de préparation est caractérisé en ce qu'on met en contact un phosphate de zirconium sous forme de gel selon l'invention, tel que décrit plus haut, et un précurseur dudit oxyde puis on précipite l'oxyde.

Dans le cas de la silice on peut envisager une précipitation de la silice par hydrolyse d'un alkyl-silicate, en formant un milieu réactionnel par mélange d'eau, d'alcool, du phosphate, et éventuellement d'une base, et en introduisant ensuite l'alkyl-silicate, ou bien encore une préparation par réaction du phosphate, d'un silicate, du type silicate alcalin, et d'un acide.

Dans le cas de l'alumine, on peut faire réagir le phosphate, un aluminate et un acide, ce par quoi on précipite de l'alumine. Cette précipitation peut aussi être obtenue en mettant en présence et en faisant réagir le phosphate, un sel d'aluminium et une base.

Enfin, on peut former l'alumine par hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium.

Pour ce qui est de l'oxyde de titane, on peut le précipiter en introduisant dans une suspension aqueuse du phosphate un sel de titane d'une part tel que

TiCl_4 , TiOCl_2 ou TiOSO_4 , et une base d'autre part. On peut aussi opérer par exemple par hydrolyse ou thermohydrolyse d'un titanate d'alkyle ou précipitation d'un sol de titane.

5 Pour la préparation d'un phosphate selon un autre mode de réalisation de l'invention pour lequel le phosphate se présente sous forme d'un gel en solvant organique, on peut procéder en mélangeant le phosphate de zirconium à structure exfoliée sous forme de gel aqueux avec ledit solvant organique. Il peut être avantageux d'ajouter au solvant organique un agent de transfert dont la fonction est d'accélérer le transfert des particules de phosphate du milieu
10 aqueux au milieu organique. De tels agents sont connus, ce peut être par exemple des composés à fonction alcool ou des acides carboxyliques. Dans un deuxième temps, on chauffe le mélange obtenu pour éliminer l'eau.

Pour préparer le phosphate de zirconium comprenant un composé d'intercalation, on peut partir du gel aqueux obtenu après lavage et mélanger
15 ce gel avec le composé d'intercalation, notamment dans le cas d'un composé de type organique, ou avec un précurseur de celui-ci. Comme précurseur, on peut utiliser un sel tel qu'un sulfate.

Le phosphate de zirconium à structure exfoliée de l'invention peut être
20 utilisé dans la préparation de compositions à base de matériaux macromoléculaires. L'invention concerne donc aussi un procédé de préparation de telles compositions dans lequel on utilise pendant la préparation de ces compositions un phosphate de zirconium selon l'invention.

Le matériau macromoléculaire peut être de différentes natures : élastomérique, thermoplastique, thermodurcissable.

25 Le matériau macromoléculaire peut être plus particulièrement un polymère thermoplastique. A titre d'exemple de polymères pouvant convenir, on peut citer : les polylactones telles que la poly(pivalolactone), la poly(caprolactone) et les polymères de la même famille; les polyuréthanes obtenus par réaction entre des diisocyanates comme le 1,5-naphtalène
30 diisocyanate; le p-phénylène diisocyanate, le m-phénylène diisocyanate, le 2,4-toluène diisocyanate; le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl-méthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-biphényl diisocyanate, le 4,4'-diphénylisopropylidène diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le
35 3,3'-diméthoxy-4,4'-biphényl diisocyanate, le dianisidine diisocyanate, le toluidine diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane et les composés de la même famille et les diols à longues chaînes linéaires comme le poly(tétraméthylène adipate), le

poly(éthylène adipate), le poly(1,4 -butylène adipate), le poly(éthylène succinate), le poly(2,3-butylène succinate), les polyéther diols et composés de la même famille; les polycarbonates comme le poly[méthane bis(4-phényl) carbonate], le poly[1,1-éther bis(4-phényl) carbonate], le poly[diphénylméthane bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-cyclohexane bis(4-phényl)carbonate] et les polymères de la même famille; les polysulfones; les polyéthers; les polycétones; les polyamides comme le poly(4-amino butyrique acide), le poly(hexaméthylène adipamide), le poly(acide 6-aminohéxanoïque), le poly(m-xylylène adipamide), le poly(p-xylylène sébacamide), le poly(2,2,2-triméthyl hexaméthylène téréphtalamide), le poly(métaphénylène isophtalamide), le poly(p-phénylène téréphtalamide), le poly(acide 12-aminododécanoïque), le poly(acide 11-aminoundodécanoïque) et les (co)polymères de la même famille; les polyesters comme le poly(éthylène azélate), le poly(éthylène-1,5-naphtalate), le poly(1,4-cyclohexane diméthylène téréphtalate), le poly(éthylène oxybenzoate), le poly(para-hydroxy benzoate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate et les polymères de la même famille; les poly(arylène oxydes) comme le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène oxyde), le poly(2,6-diphényl-1,4-phénylène oxyde) et les polymères de la même famille; les poly(arylène sulfides) comme le poly(phénylène sulfide) et les polymères de la même famille; les polyétherimides; les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle; le polyvinyle butyral, le chlorure de polyvinylidène, les copolymères éthylène-acétate de vinyle, et les polymères de la même famille; les polymères acryliques, les polyacrylates et leurs copolymères comme l'acrylate de polyéthyle, le poly(n-butyl acrylate), le polyméthylméthacrylate, le polyéthyl méthacrylate, le poly(n-butyl méthacrylate), le poly(n-propyl méthacrylate). le polyacrylamide, le polyacrylonitrile, le poly(acide acrylique), les copolymères éthylène-acide acrylique, les copolymères éthylène-alcool vinylique, les copolymères de l'acrylonitrile, les copolymères méthacrylate de méthyle-styrène, les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères méthacrylate-butadiène-styrène, l'ABS, et les polymères de la même famille; les polyoléfines comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène), le poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène), et les polymères de la même famille; les ionomères; les poly(épichlorohydrines); les poly(uréthane) tels que produits de polymérisation de diols comme la glycérine, le triméthylol-propane, le 1,2,6-

hexanetriol, le sorbitol, le pentaérythritol, les polyéther polyols, les polyester polyols et les composés de la même famille avec des polyisocyanates comme le 2,4-tolylène diisocyanate, le 2,6-tolylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,6-héxaméthylène diisocyanate, le 4,4'-dicycohéxylméthane diisocyanate et les composés de la même famille; et les polysulfones telles que les produits de réaction entre un sel de sodium du 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane et de la 4,4'-dichlorodiphényl sulfone; les résines furane comme le poly(furane); les plastiques cellulose-ester comme l'acétate de cellulose, l'acétate-butyrate de cellulose, le propionate de cellulose et les polymères de la même famille; les silicones comme le poly(diméthyl siloxane), le poly(diméthyl siloxane co-phénylméthyl siloxane), et les polymères de la même famille; les mélanges d'au moins deux des polymères précédents.

Parmi ces polymères thermoplastiques, on préfère tout particulièrement les polyamides, tels que le polyamide 6, le polyamide 66, le polyamide 12, le polyamide 11, les polyamides semi-aromatiques, le PVC, le PET, le PPO et les mélanges et les copolymères à base de ces polymères.

Toute méthode permettant d'obtenir une dispersion de composés dans un matériau macromoléculaire peut être mise en œuvre, pour utiliser le phosphate de l'invention. Un premier procédé consiste à mélanger le phosphate dans un matériau thermoplastique sous forme fondue et à éventuellement soumettre le mélange à un cisaillement important, par exemple dans un dispositif d'extrusion bi-vis, afin de réaliser une bonne dispersion. Un autre procédé consiste à mélanger le phosphate à disperser aux monomères dans le milieu de polymérisation, puis à effectuer la polymérisation. Un autre procédé consiste à mélanger à un polymère thermoplastique sous forme fondue, un mélange concentré d'un polymère thermoplastique et du phosphate.

Il n'y a pas de limitation à la forme sous laquelle le phosphate est introduit dans le milieu de synthèse du matériau macromoléculaire, ou dans le matériau macromoléculaire thermoplastique fondu. Il peut par exemple être introduit sous forme de gel, de poudre solide ou sous forme d'une dispersion dans de l'eau ou dans un dispersant organique.

La proportion en poids du phosphate dans la composition à base d'un matériau macromoléculaire est de préférence inférieure ou égale à 5 %.

Le phosphate de l'invention peut être utilisé plus particulièrement dans le cas où le matériau macromoléculaire est un latex.

Les latex sont des dispersions aqueuses de particules de polymères issu de procédés classiques de (co)polymérisation en émulsion de monomères organiques polymérisables.

Ces monomères organiques peuvent être choisis par exemple parmi :

- 5 a) : les (méth)acrylate d'alkyle dont la partie alkyle comporte de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, en particulier l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate de (2 éthyl-2 hexyle), l'acrylate d'octyle, le méthacrylate de méthyle, le
 - 10 méthacrylate de chloroéthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de (diméthyl-3,3 butyle), le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate de phényle, le chloroacrylate de butyle, le chloroacrylate de méthyle, le chloroacrylate d'éthyle, le chloroacrylate d'isopropyle, le chloroacrylate de cyclohexyle;
 - 15 b): les esters alpha,beta-éthyléniquement insaturés d'acides monocarboxyliques dont la partie acide est non polymérisable et dont la partie insaturée comporte de préférence 2 à 14 atomes de carbone et la partie acide de 2 à 12 atomes de carbone, en particulier l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'acétate d'allyle, le versatate de vinyle (marque
 - 20 déposée pour des esters d'acides alpha-ramifiés en C_9-C_{11}), le laurate de vinyle, le benzoate de vinyle, le triméthylacétate de vinyle, le pivillate de vinyle et le trichloroacétate de vinyle;
 - c): les esters et les hemi-esters d'acides polycarboxyliques alpha,beta-éthyléniquement insaturés ayant de 4 à 24 atomes de carbone, en particulier
 - 25 le fumarate de diméthyle, le maléate de diéthyle, le fumarate de méthyle et d'éthyle, le fumarate d'(éthyl-2 hexyle);
 - d): les halogénures vinyliques en particulier le chlorure de vinyle, le fluorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinylidène;
 - e): les vinyl aromatiques présentant de préférence au plus 24 atomes de
 - 30 carbone et choisis en particulier parmi le styrène, l'alpha-méthylstyrène, le 4-méthylstyrène, le 2- méthylstyrène, le 3-méthylstyrène, le 4-méthoxystyrène, le 2-hydroxyméthylstyrène, le 4-éthylstyrène, le 4-éthoxystyrène, le 3,4 diméthylstyrène, le 2-chlorostyrène, le chlorostyrène, le 4-chloro-3 méthylstyrène, le 4-tert-butylstyrène, le 4-dichlorostyrène, le 2,6-
 - 35 dichlorostyrène, le 2,5-difluorostyrène, et le 1-vinylnaphtalène;
 - f): les diènes aliphatiques conjugués présentant de préférence de 3 à 12 atomes de carbones en particulier le 1,3-butadiène, l'isoprène et le 2- chloro-1,3 butadiène ;

g): les nitriles alpha,beta-éthyléniquement insaturés ayant de préférence de 3 à 6 atomes de carbone tel que l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile. On peut citer aussi les latex homopolymères, notamment les latex polyacétate de vinyle:

5 Il est aussi possible d'utiliser des copolymères de certains des monomères principaux précités avec jusqu'à 50% en poids d'autres isomères à caractère ionique en particulier:

- un monomère acide carboxylique alpha,beta-éthyléniquement insaturé mentionné dessus incluant les acides mono et polycarboxyliques (acide
10 acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, fumarique...)

- un monomère éthylénique comportant des groupes amines secondaires, tertiaires ou quaternisées (vinyl-pyridines, diéthyl-aminoéthylméthacrylate...),

- un monomère éthylénique sulfoné (vinylsulfonate, styrène-sulfonate...),

15 - un monomère éthylénique Zwitterionique (acrylate de sulfopropyl-(diméthylaminopropyle),

ou à caractère non-ionique en particulier les amides d'acides carboxyliques insaturés (l'acrylamide, le méthacrylamide,...),

- les esters de (méth)acrylates et d'alcools polyhydroxypropyles ou
20 polyhydroxyéthylés.

On peut mentionner plus particulièrement les copolymères du styrène avec les acrylates et les copolymères styrène-butadiène.

L'incorporation des phosphates de zirconium de l'invention dans les compositions à base de matériaux macromoléculaires permet d'améliorer
25 notamment les propriétés barrière aux gaz, en particulier à la vapeur d'eau, de ceux-ci ainsi que leurs propriétés mécaniques comme la rigidité en température.

Des exemples vont maintenant être donnés.

30 EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'un phosphate de zirconium cristallisé utilisable comme produit de départ dans la préparation d'un phosphate de zirconium (ZrP) selon l'invention.

On utilise les réactifs suivants:

- 35
- acide chlorhydrique (Prolabo 36 % d = 1,19)
 - acide phosphorique (Prolabo 85 % d = 1,695)
 - eau désionisée
 - oxychlorure de zirconium (sous forme poudre) à 32.8% en ZrO_2 .

Première étape : précipitation

On prépare au préalable une solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium à 2,1 mol/L en ZrO_2 .

5 Dans un réacteur agité de 1 litre on ajoute à température ambiante les solutions suivantes :

- acide chlorhydrique : 50 ml
- acide phosphorique : 50 ml
- eau désionisée : 150 ml

10 Après agitation du mélange on ajoute de façon continue avec un débit de 5,7 ml/min 140 ml de la solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium à 2,1 M.

L'agitation est maintenue pendant 1 heure après la fin de l'addition de la solution d'oxychlorure de zirconium.

Deuxième étape : lavage

15 Après élimination des eaux-mères on lave le précipité avec 1200 ml de H_3PO_4 20 g/l puis avec 2l d'eau désionisée, jusqu'à atteindre une conductivité inférieure à 3mS (surnageant). On obtient un gâteau du précipité à base de phosphate de zirconium.

Troisième étape : cristallisation

20 Le gâteau est dispersé dans 1 litre de solution aqueuse d'acide phosphorique 10 M, la dispersion ainsi obtenue est transférée dans un réacteur de 2 litres puis chauffée à 115 C. Cette température est maintenue pendant 5 heures.

25 La dispersion obtenue est lavée jusqu'à une conductivité inférieure à 1mS (surnageant). Le gâteau issu de la dernière centrifugation est redispersé de façon à obtenir un extrait sec voisin de 20 %, le pH de la dispersion est de 2,5.

On obtient une dispersion d'un composé cristallisé à base de phosphate de zirconium, dont les caractéristiques sont les suivantes:

30 L'analyse au Microscope Electronique à Transmission (MET) met en évidence des particules de taille comprise entre 150 et 200 nm et de taille moyenne de 140nm.

L'analyse DRX met en évidence l'obtention de la phase cristallisée $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$

35 L'espace interfeuille est de 7,3 angströms.
L'extrait sec est de 20% (en poids).

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'un phosphate de zirconium et de sodium ainsi qu'un phosphate de zirconium à structure exfoliée selon l'invention.

On prélève 80g de la dispersion obtenue à l'exemple 1 soit 0,05 d'alpha ZrP et on les dilue à 400ml. Sous agitation on ajoute 0,1 mole de soude (20ml de NaOH 5N) soit un rapport Na/P de 1 ce qui conduit à une valeur de pH de 11. On obtient ainsi un phosphate de zirconium et de sodium, précurseur d'un phosphate de sodium à structure exfoliée. Ce dernier est obtenu de la manière suivante.

On laisse sous agitation une heure puis on dilue à 1,6l avec de l'eau. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique jusqu'à un pH de 2. On obtient un gel.

Ce gel est ensuite lavé. Pour cela, il est centrifugé, remis en suspension dans 1600ml d'eau, cette opération étant renouvelée deux autres fois pour donner un gel selon l'invention présentant un pH compris entre 3 et 4 et une teneur en eau de 95%. L'analyse par cryométrie MET montre que le gel est constitué de feuillets répartis d'une manière désorganisée. L'analyse RX met en évidence une structure amorphe. La conductivité du gel est de 2mS.

La teneur en carbone exprimée comme indiquée plus haut est de 300ppm.

EXEMPLE 3

200g du gel obtenu à l'exemple 2 soit 10g en extrait sec sont introduits dans un réacteur agité et dilués à 1 litre. Le pH est ajusté à 9,5 par addition de soude 5N. On élève la température du milieu réactionnel jusqu'à 90°C. On introduit de façon simultanée une solution de silicate alcalin (SiO_2 235 g/l, Rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 3,57) diluée à 50g/l avec un débit de 2,8 ml/mn et une solution d'acide sulfurique 2N pour maintenir le pH constant (9,5). Après introduction des réactifs, la température du réacteur est maintenue à 90°C pendant 2 heures.

Après refroidissement le produit est centrifugé puis lavé par 1600 ml d'eau déminéralisée. Le produit est enfin séché par atomisation. Il présente un taux de silice de 48,4% et une surface spécifique de 118 m²/g (surface BET).

Les exemples qui suivent illustrent le mode de réalisation de l'invention dans lequel le phosphate comprend un composé d'intercalation.

EXEMPLE 4

Cet exemple concerne l'intercalation du 2,2' azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochlorure

250g du gel obtenu à l'exemple 2 soit 12,5g en extrait sec sont dispersés dans un litre d'eau déminéralisée puis on ajoute 10g de 2,2' azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochlorure préalablement solubilisés dans 200 ml d'eau déminéralisée. On agite pendant 3 heures à 20°C, on centrifuge et on sèche à 20°C.

La distance interfeuillelet mesurée par DRX est de 13,5 Å.

EXEMPLE 5

Cet exemple concerne l'intercalation d'acide aminocaproïque

580g du gel obtenu à l'exemple 2 soit 29g en extrait sec sont dispersés dans 1,6 litre d'eau déminéralisée puis on ajoute 29g d'acide aminocaproïque préalablement solubilisés dans 200 ml d'eau déminéralisée. On concentre à 200 ml par évaporation sous débit d'air à 20°C puis on sèche pendant 15 heures à l'étuve à 110°C.

La distance interfeuillelet mesurée par DRX est de 25,9 Å.

EXEMPLE 6

Cet exemple concerne l'intercalation de caprolactame

400g du gel obtenu à l'exemple 2 soit 20g en extrait sec sont dispersés dans 1,2 litre d'eau déminéralisée puis on ajoute 20g de caprolactame préalablement solubilisés dans 200 ml d'eau déminéralisée. On concentre à 200 ml par évaporation sous débit d'air à 20°C puis on sèche pendant 15 heures à l'étuve à 50°C.

La distance interfeuillelet mesurée par DRX est de 14,9 Å.

EXEMPLE 7

Cet exemple concerne l'intercalation d'acide aminométhylphosphonique (AMPA)

300g du gel obtenu à l'exemple 2 soit 15g en extrait sec sont dispersés dans 1 litre d'eau déminéralisée puis on ajoute 10g d'AMPA préalablement solubilisés dans 200 ml d'eau déminéralisée. On concentre la suspension à 200 ml par ébullition. On centrifuge et on lave avec 1,2 litre d'eau déminéralisée; le produit est séché 15 heures à 50°C.

La distance interfeuillelet mesurée par DRX est de 15,5 Å.

EXEMPLE 8

Cet exemple concerne l'intercalation d'amino-3 propyltriethoxysilane (AMEO).

- 5 300g du gel obtenu à l'exemple 2 soit 15g en extrait sec sont dispersés dans 1 litre d'eau déminéralisée puis on ajoute 22g d'AMEO. On agite pendant 15 heures à 20°C. On centrifuge et on lave le produit par 1,2 litre d'eau déminéralisée; le produit est séché 15 heures à 50°C.

La distance interfeuillelet mesurée par DRX est de 19,5 Å.

REVENDICATIONS

- 1- Phosphate de zirconium à structure exfoliée, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un gel dont la teneur en composé organique est d'au plus 1000ppm, plus particulièrement d'au plus 500ppm.
- 2- Phosphate de zirconium à structure exfoliée, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un gel exempt de composés organiques liés chimiquement au phosphate.
- 3- Phosphate selon la revendication 2 caractérisé en ce qu'il présente une teneur en composé organique d'au plus 1000ppm, plus particulièrement d'au plus 500ppm.
- 4- Phosphate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules présentant un facteur de forme compris entre 200 et 5000.
- 5- Phosphate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gel présente un pH d'au plus 4.
- 6- Phosphate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gel présente un pH d'au plus 2.
- 7- Phosphate de zirconium à structure exfoliée, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un gel dans un solvant organique et en ce qu'il a été obtenu à partir d'un phosphate selon l'une des revendications précédentes.
-
- 8- Phosphate de zirconium à structure exfoliée, caractérisé en ce qu'il comprend un composé d'intercalation entre ses feuillets constitutifs de particules et en ce qu'il a été obtenu à partir d'un phosphate selon l'une des revendications précédentes.
- 9- Phosphate selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un oxyde choisi parmi la silice, l'alumine ou l'oxyde de titane.

10- Phosphate de zirconium et de sodium, caractérisé en ce qu'il présente un rapport Na/P supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8.

5 11- Phosphate selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il peut donner par acidification un phosphate de zirconium à structure exfoliée sous forme d'un gel dont la teneur en composé organique est d'au plus 1000ppm, plus particulièrement d'au plus 500ppm.

10 12- Phosphate selon la revendication 10 caractérisé en ce qu'il peut donner par acidification un phosphate de zirconium à structure exfoliée sous forme d'un gel exempt de composés organiques liés chimiquement au phosphate.

15 13- Phosphate selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une dispersion, de pH d'au moins 7, de préférence d'au moins 9.

14- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

20 - (a) on forme une dispersion aqueuse d'un phosphate de zirconium cristallisé;
- (b) on ajoute un composé de sodium à ladite dispersion dans une quantité telle que le rapport Na/P soit supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8;
- (c) on ajoute ensuite un acide jusqu'à l'obtention d'un gel.

25 15- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on prépare le phosphate de zirconium cristallisé en précipitant en milieu acide un phosphate de zirconium à partir d'acide phosphorique et d'un composé de zirconium, le zirconium étant au degré d'oxydation IV puis en soumettant éventuellement le
30 produit obtenu à un traitement thermique.

16- Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce qu'on utilise dans l'étape (c) un acide choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique.

35 17- Procédé selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce qu'on ajoute l'acide à l'étape c) jusqu'à l'obtention d'un pH d'au plus 2.

- 10- Phosphate de zirconium comprenant du sodium en substitution des protons H^+ dudit phosphate, transformable en un phosphate de zirconium selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un rapport Na/P supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8.
- 11- Phosphate selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il peut donner par acidification un phosphate de zirconium à structure exfoliée sous forme d'un gel dont la teneur en composé organique est d'au plus 1000ppm, plus particulièrement d'au plus 500ppm.
- 12- Phosphate selon la revendication 10 caractérisé en ce qu'il peut donner par acidification un phosphate de zirconium à structure exfoliée sous forme d'un gel exempt de composés organiques liés chimiquement au phosphate.
- 13- Phosphate selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une dispersion, de pH d'au moins 7, de préférence d'au moins 9.
- 14- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
 - (a) on forme une dispersion aqueuse d'un phosphate de zirconium cristallisé;
 - (b) on ajoute un composé de sodium à ladite dispersion dans une quantité telle que le rapport Na/P soit supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8;
 - (c) on ajoute ensuite un acide jusqu'à l'obtention d'un gel.
- 15- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on prépare le phosphate de zirconium cristallisé en précipitant en milieu acide un phosphate de zirconium à partir d'acide phosphorique et d'un composé de zirconium, le zirconium étant au degré d'oxydation IV puis en soumettant éventuellement le produit obtenu à un traitement thermique.
- 16- Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce qu'on utilise dans l'étape (c) un acide choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique.

- 18- Procédé selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisé en ce qu'on lave le gel issu de l'étape (c) jusqu'à l'obtention d'un pH d'au plus 4.
- 5 19- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium comprenant en outre un oxyde choisi parmi la silice, l'alumine ou l'oxyde de titane, caractérisé en ce qu'on met en contact un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 6 et un précurseur dudit oxyde puis on précipite l'oxyde.
- 10 20- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on mélange un gel aqueux d'un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 6 avec le solvant organique puis on chauffe pour éliminer l'eau.
- 15 21- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on mélange un gel aqueux d'un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 6 avec le composé d'intercalation ou avec un précurseur de celui-ci.
- 20 22- Procédé de préparation d'une composition à base d'un matériau macromoléculaire, caractérisé en ce qu'on utilise pendant cette préparation un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 9 ou préparé par le procédé selon l'une des revendications 14 à 21.
- 25 23- Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le matériau macromoléculaire est un latex.
- 30 24- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium et de sodium selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- (a) on forme une dispersion aqueuse d'un phosphate de zirconium cristallisé;
 - (b) on ajoute un composé de sodium à ladite dispersion dans une quantité telle que le rapport Na/P soit supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8.

- 17- Procédé selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce qu'on ajoute l'acide à l'étape c) jusqu'à l'obtention d'un pH d'au plus 2.
- 5 18- Procédé selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisé en ce qu'on lave le gel issu de l'étape (c) jusqu'à l'obtention d'un pH d'au plus 4.
- 10 19- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium comprenant en outre un oxyde choisi parmi la silice, l'alumine ou l'oxyde de titane, caractérisé en ce qu'on met en contact un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 6 et un précurseur dudit oxyde puis on précipite l'oxyde.
- 15 20- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on mélange un gel aqueux d'un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 6 avec le solvant organique puis on chauffe pour éliminer l'eau.
- 20 21- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on mélange un gel aqueux d'un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 6 avec le composé d'intercalation ou avec un précurseur de celui-ci.
- 25 22- Procédé de préparation d'une composition à base d'un matériau macromoléculaire, caractérisé en ce qu'on utilise pendant cette préparation un phosphate de zirconium selon l'une des revendications 1 à 9 ou préparé par le procédé selon l'une des revendications 14 à 21.
- 23- Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le matériau macromoléculaire est un latex.
-
- 30 24- Procédé de préparation d'un phosphate de zirconium et de sodium selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 35 - (a) on forme une dispersion aqueuse d'un phosphate de zirconium cristallisé;
- (b) on ajoute un composé de sodium à ladite dispersion dans une quantité telle que le rapport Na/P soit supérieur à 0,5, plus particulièrement d'au moins 0,7 et encore plus particulièrement au moins égal à 0,8.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.